

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-271967

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

B32B 7/02

B32B 27/18

C09D163/00

G03F 7/004

G03F 7/004

G03F 7/037

H05K 3/28

(21)Application number : 10-075796

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1998

(72)Inventor : AKAHORI SATOHIKO

OTA FUMIHIKO

OBATA RITSUKO

AMANOKURA HITOSHI

SUZUKI KENJI

**(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE ELEMENT, PHOTSENSITIVE LAMINATE AND PRODUCTION OF FLEXIBLE PRINTED CIRCUIT BOARD****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photosensitive resin compsn. which is capable of efficiently forming patterns by photolithography, forms the cured matter having excellent folding resistance, solder heat resistance, solvent resistance, adhesion property and fire retardance and has excellent coating application workability onto the film, excellent corrosion resistance and excellent environmental property.

**SOLUTION:** This photosensitive resin compsn. contains (A) a resin having an amide bond, oxyalkylene skeleton and carboxyl group, (B) a photopolymerizable compd. having an ethylenically unsatd. group, (C) a photopolymn. initiator and (D) specific arom. phosphate. The photosensitive element has the layer of the photosensitive resin compsn. and a base film for supporting the layer. The photosensitive laminate has the layer or the photosensitive resin compsn on the surface of a substrate for the flexible printed circuit board. The process for producing the flexible printed board consists in forming the patterns of the photosensitive resin compsn. on the substrate surface for the flexible printed board by imagewise irradiating the photosensitive laminate with active light and developing the laminate.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

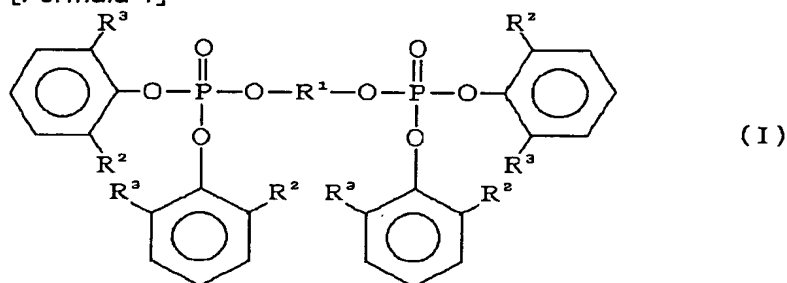
**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The photopolymerization nature compound which has the resin and (B) ethylene nature partial saturation radical which have amide association, an oxy-alkylene frame, and a carboxyl group, (C) photopolymerization initiator, and the general formula of (D) following (I)

[Formula 1]



It is the photopolymer constituent which comes to contain the aromatic series phosphoric ester expressed with (for the inside R1 of a formula the divalent residue excluding two hydroxyls from divalent residue [ except two hydroxyls ] or 2, and 2-JI (p-hydroxyphenyl) propane from dihydroxybenzene is shown, R2 and R3 show respectively independently a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4, and either [ at least ] R2 or R3 are the alkyl group of carbon numbers 1-4).

[Claim 2] (A) The photopolymer constituent according to claim 1 whose component is resin to which make the compound and (d) multiple-valued carboxylic-acid mono-anhydride which have two or more epoxy groups in the dicarboxylic acid, (b) diisocyanate or diamine which has (a) oxy-alkylene frame, and (c) 1 molecule come to react as an indispensable reaction component.

[Claim 3] 20 - 95 weight section and (B) photopolymerization nature compound (A) In 5 - 80 weight section (however, let total amounts of (A) component and (B) component be the 100 weight sections) list [ resin ] (C) A photopolymerization initiator is 0.01 - 20 weight section (however, the 100 weight sections are received in the total amount of the (A) component and the (B) component). Claim 1 whose (D) flame retarder is the blending ratio of coal of 1 - 50 weight section (correcting and receiving the 100 weight sections in the total amount of the (A) component and the (B) component), and the photopolymer constituent of two publications.

[Claim 4] The photosensitive element which has the base material film which supports the layer and this layer of a photopolymer constituent according to claim 1, 2, or 3.

[Claim 5] The photosensitive layered product which has the layer of a photopolymer constituent according to claim 1, 2, or 3 on the front face of the substrate for the flexible printed circuit boards.

[Claim 6] The photosensitive layered product which has a base material film on the front face of the substrate for the flexible printed circuit boards, and another side in one side of the layer of a photopolymer constituent according to claim 1, 2, or 3.

[Claim 7] The manufacturing method of the flexible printed circuit board characterized by forming the pattern of a photopolymer constituent in the substrate front face for the flexible

printed circuit boards by irradiating a photosensitive layered product according to claim 5 or 6 in image, and developing it with activity light.

[Claim 8].The manufacturing method of the flexible printed circuit board including the process which irradiates activity light after development, and the process which carries out afterbaking according to claim 7.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-271967

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G03F 7/027	502	G03F 7/027 502
B32B 7/02	103	B32B 7/02 103
27/18		27/18 B
C09D163/00		C09D163/00
G03F 7/004	501	G03F 7/004 501
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全18頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平10-75796	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月24日	(72) 発明者	赤堀 聡彦 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72) 発明者	太田 文彦 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72) 発明者	小畑 立子 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、感光性エレメント、感光性積層体及びフレキシブルプリント板の製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 フォトリソグラフィーによりパターンを効率良く形成でき、かつ、硬化物が耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、フィルム上への塗布作業性に優れ、耐電食性に優れ、環境性にも優れた感光性樹脂組成物を提供する。

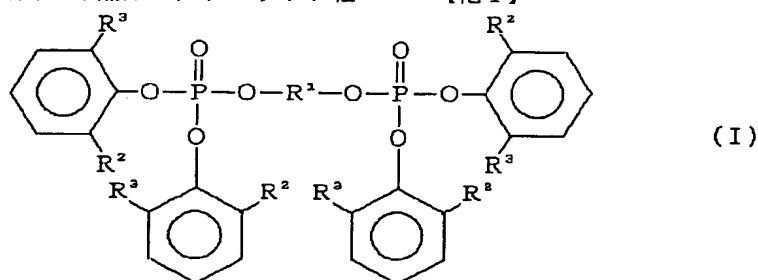
【解決手段】 (A) アミド結合、オキシアルキレン骨格及びカルボキシル基を有する樹脂、(B) エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤及び(D) 特定の芳香族リン酸エステルを含有してなる感光性樹脂組成物、この感光性樹脂組成物の層とこの層を支持する支持体フィルムとを有する感光性エレメント、フレキシブルプリント板用基板の表面に前記感光性樹脂組成物の層を有する感光性積層体並びにこの感光性積層体を活性光で像的に照射し、現像することによりフレキシブルプリント板用基板表面に感光性樹脂組成物のパターンを形成することを特徴とするフレキシブルプリント板の製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アミド結合、オキシアルキレン骨格及びカルボキシル基を有する樹脂、(B) エチレン性

不飽和基を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤及び(D) 下記的一般式(I)

【化1】



(式中R<sup>1</sup>は、ジヒドロキシベンゼンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基又は2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は各々独立して水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の少なくとも一方は炭素数1~4のアルキル基である)で表される芳香族リン酸エステルを含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、(a) オキシアルキレン骨格を有するジカルボン酸、(b) ジイソシアネート又はジアミン、(c) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物及び(d) 多価カルボン酸モノ無水物を必須反応成分として反応させてなる樹脂である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 樹脂が20~95重量部、(B) 光重合性化合物が5~80重量部(ただし(A)成分及び(B)成分の総量を100重量部とする)並びに、

(C) 光重合開始剤が0.01~20重量部(ただし

(A)成分及び(B)成分の総量を100重量部に対して)(D)難燃剤が1~50重量部(ただし(A)成分及び(B)成分の総量を100重量部に対して)の配合割合である請求項1及び2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物の層とこの層を支持する支持体フィルムとを有する感光性エレメント。

【請求項5】 フレキシブルプリント板用基板の表面に請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物の層を有する感光性積層体。

【請求項6】 請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物の層の片面にフレキシブルプリント板用基板、他方の表面に支持体フィルムを有する感光性積層体。

【請求項7】 請求項5又は6記載の感光性積層体を活性光で像的に照射し、現像することによりフレキシブルプリント板用基板表面に感光性樹脂組成物のパターンを形成することを特徴とするフレキシブルプリント板の製造法。

【請求項8】 現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含む請求項7記載のフレキシブルプリント板の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物、これを用いた感光性積層体及びフレキシブルプリント板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、外層回路が保護されたフレキシブルプリント板の外層回路の保護には、接着剤付きポリイミドフィルムを金型で打抜き、熱圧着するカバーレイ、またはポリイミド樹脂のインクをスクリーン印刷するカバーコートが用いられているが、前者の場合、打抜きパターンの微細化に限界があり、狭ピッチ化するQFPパッド間のソルダダムへ適用できず、また、張合せ時の位置精度にも限界があり、位置ずれ裕度を考慮した回路設計が必要なため、FPCを高密度化及び小型化できないという問題がある。後者の場合、スクリーン印刷のため同様にパターンの微細化に限界があり、また、作業性が悪いという問題がある。

【0003】これらの問題を解決する方法として各種ポリアミック酸(ポリイミド前駆体)とエチレン性不飽和基含有光橋架け剤及び光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物をフレキシブルプリント板上に形成し、露光、現像、加熱により微細パターンを有するカバーレイを形成する方法が特開昭64-2037号公報、特開昭64-484893号公報、特開平5-158237号公報、特開平6-298935号公報等に提案されている。しかしながら、光線透過率の点からカバーレイに必要な十分な厚みを確保できない、最終的にポリアミック酸を閉環してポリイミド骨格にするため250℃以上の高温で加熱する工程が必要であり、銅回路の酸化、接着剤層の劣化、基板の反り等の問題があった。

【0004】また、フレキシブルプリント板に熱可塑ポリイミドと非熱可塑ポリイミドの二層構造のカバーレイを熱圧着で形成し、その上にスクリーン印刷でレジストパターンを形成してカバーレイをアルカリエッチでパターンニングする方法が特開平5-183260号公報に、ポリアミック酸(ポリイミド前駆体)層と感光性樹脂層の二層型フィルムをフレキシブルプリント板上にラミネートし、まず感光性樹脂層を露光、現像してパター

ン形成した後、感光性樹脂層をエッチングレジストとし、引き続きポリアミク酸層をアルカリエッチでパターンニングする方法が特開平 5 - 2 5 4 0 6 4 号公報に提案されている。しかしながら、前者の方法では、スクリーン印刷のためパターンの微細化に限界があり、また作業性が悪く、二層構造のポリイミドフィルムのためコストが高いという問題があり、後者の方法ではいわゆるウェットラミネーションが必要である、感光性樹脂層とポリアミク酸層の 2 回の現像プロセスが必要であるなど、作業性に問題があり、さらに最終的にポリアミク酸を閉環してポリイミド骨格にするため 2 5 0 °C 以上の高温で加熱する工程が必要であり、銅回路の酸化、接着剤層の劣化、基板の反り等の問題がある。

【0005】また、現像液としては、価格及び環境衛生上の点から、溶剤を使用しない無機のアリカリ水溶液が好ましいが、以上のような樹脂材料で利用できる現像液は、溶剤か、溶剤とアリカリ水溶液の混合液である半溶剤系がほとんどであった。

【0006】一方、従来印刷配線板分野で主流を占めているアクリル樹脂系の感光性フィルムをカバーレイに用いたフレキシブルプリント板の製造方法が特開昭 5 6 - 6 4 9 8 号公報、特開昭 5 9 - 2 3 0 0 1 4 号公報等に提案されている。この方法では、従来の印刷配線板の分野で用いられてきたドライフィルムタイプの永久マスクレジストと同様のプロセスで容易にカバーレイを形成でき、かつ安価であるが、可とう性と耐熱性のあるいは可とう性と耐溶剤性の両立が十分でない。また、アクリル樹脂と特定のウレタンモノマーを組み合わせる感光性フィルムをカバーレイフィルムに用いることが特願平 6 - 3 3 2 1 7 1 号公報に提案されているが、耐溶剤性、電気的信頼性が十分でない。さらに、アクリル樹脂系感光性フィルムではいずれも難燃性が十分でない。

【0007】この難燃性を改良するため、難燃剤のカバーレイフィルムへの適応検討が種々行われている。従来使用されている難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、ハロゲン化リン酸エステル、芳香族リン酸エステル等が挙げられ、また、難燃助剤としては、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム等が挙げられる。このうち、ハロゲン系難燃剤及びハロゲン化リン酸エステルは、カバーレイとしたときの耐折性が劣る、環境問題から使用が好ましくないという問題がある。また、芳香族リン酸エステルはカバーレイとしたときの耐折性に問題はないが、加水分解しやすい化学構造をもつものは耐電食性が劣るという問題がある。難燃助剤の三酸化アンチモンは、環境問題から使用が好ましくなく、水酸化アルミニウムは、カバーレイとしたときの耐折性が劣るという問題があ

る。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】請求項 1 記載の発明は、アリカリ現像可能で、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率良く形成でき、かつ、硬化物が耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、フィルム上への塗布作業性に優れ、耐電食性に優れ、環境性にも優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載の発明に加えて、より耐折性、はんだ耐熱性、難燃性に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項 3 記載の発明は、請求項 1 又は 2 記載の発明に加えて、より耐折性、はんだ耐熱性に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項 4 記載の発明は、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、取扱性、基板への積層作業性に優れ、環境性にも優れた感光性エレメントを提供するものである。

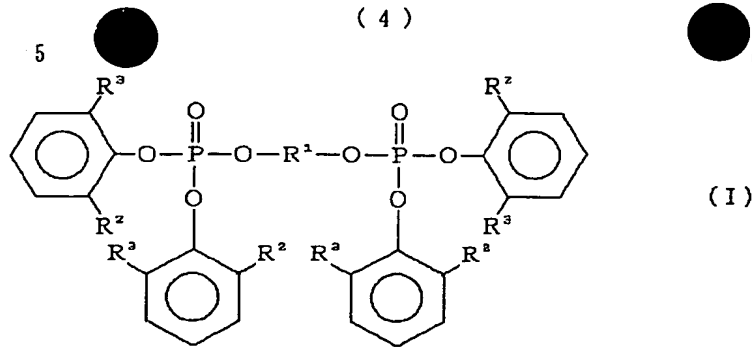
20 【0009】請求項 5 記載の発明は、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性及び難燃性に優れ、また、取扱性に優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れ、環境性にも優れた感光性積層体を提供するものである。請求項 6 記載の発明は、感度及び光硬化性に極めて優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、また、取扱性に極めて優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れ、環境性にも優れた感光性積層体を提供するものである。請求項 7 記載の発明は、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性及び難燃性に優れ、また、高密度実装性及び電気的信頼性に優れ、環境性にも優れたフレキシブルプリント板を作業性、歩留まりよく製造できるフレキシブルプリント板の製造法を提供するものである。請求項 8 記載の発明は、請求項 7 記載の発明に加えて、よりはんだ耐熱性に優れたフレキシブルプリント板の製造法を提供するものである。

【0010】

40 【課題を解決するための手段】本発明は、(A) アミド結合、オキシアルキレン骨格及びカルボキシル基を有する樹脂、(B) エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤及び (D) 下記的一般式

(I)

【化 2】



(式中R<sup>1</sup>は、ジヒドロキシベンゼンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基又は2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は各々独立して水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>の少なくとも一方は炭素数1~4のアルキル基である)で表される芳香族リン酸エステルを含有してなる感光性樹脂組成物に関する。

【0011】また本発明は、(A)成分が、(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸、(b)ジイソシアネート又はジアミン、(c)1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(d)多価カルボン酸モノ無水物を必須反応成分として反応させてなる樹脂である前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、(A)樹脂が20~95重量部、(B)光重合性化合物が5~80重量部(ただし(A)成分及び(B)成分の総量を100重量部とする)並びに、(C)光重合開始剤が0.01~20重量部(ただし(A)成分及び(B)成分の総量を100重量部に対して)(D)難燃剤が1~50重量部(ただし(A)成分及び(B)成分の総量を100重量部に対して)の配合割合である前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、前記感光性樹脂組成物の層とこの層を支持する支持体フィルムとを有する感光性エレメントに関する。

【0012】また、本発明は、フレキシブルプリント板用基板の表面に前記感光性樹脂組成物の層を有する感光性積層体に関する。また、本発明は、前記感光性樹脂組成物の層の片面にフレキシブルプリント板、他方の表面に支持体フィルムを有する感光性積層体に関する。また、本発明は、前記感光性積層体を活性光で像的に照射し、現像することによりフレキシブルプリント板の表面上に感光性樹脂組成物のパターンを形成することを特徴とするフレキシブルプリント板の製造法に関する。また、本発明は、現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含む前記フレキシブルプリント板の製造法に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物は、

(A)アミド結合、オキシアルキレン基及びカルボキシル基を有する樹脂、(B)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C)光重合開始剤及び(D)難燃剤を必須成分とする。本発明の感光性樹脂組成物における

(A)成分中のアミド結合は、オキシアルキレン基を有するジカルボン酸とジイソシアネート又はジアミンとを反応させることにより導入でき、この反応で得られるアミドオリゴマと1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物とを反応させると、アミドオリゴマの有するカルボキシル基とエポキシ基との反応により生成した水酸基を有する樹脂が得られる。また、(A)成分中のカルボキシル基は、上記水酸基を有する樹脂に多価カルボン酸モノ無水物を反応させることにより導入できる。

【0014】本発明では、例えば、(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸と(b)ジイソシアネート又はジアミンを反応させてアミドオリゴマを得、次いで、このアミドオリゴマに(c)1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物を反応させて水酸基を有する樹脂を得、次いで、この水酸基を有する樹脂に(d)多価カルボン酸モノ無水物を反応させて得られる親水性ポリアミド系樹脂を(A)成分として使用することができる。

【0015】上記(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、(1)ポリオキシアルキレンジアミン(例えば、ハンツマンコーポレーション製商品名、ジェファーマンD-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-600、ED-900、ED2001、EDR-148、広栄化学工業(株)製ビスー(3-アミノプロピル)エーテル、1, 2-ビスー(3-アミノプロピル)エタン、1, 3-ビスー(3-アミノプロピル)-2, 2-ジメチルプロパン、α, ω-(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコール等)と公知のジカルボン酸とを反応当量比(ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリオキシアルキレンジアミンのアミノ基)が1を超える条件で反応させて得られるポリオキシアルキレンアミドジカルボン酸、(2)ポリオキシアルキレンジアミンと環状トリカルボン酸モノ無水物(例えば、トリメリット酸無水物、トリカルバリル酸無水物、マレイン酸無水物のリシノール酸脱水化物付加物、マレイン酸無水物のソルビン酸付加物等)とを反応当量比(トリカルボン酸モノ無水物の酸無水物基/ポリオキシアルキレンジアミンのアミノ基)が1の条件で反応させて得られるポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸、(3)ポリオキシアルキレンジアミンとテトラカルボン酸二無水物(例えば、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二

無水物、*s*-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトロメリテート等)とを反応当量比(ポリオキシアルキレンジアミンのアミノ基/テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基)が1を超える条件で反応させて得られるポリオキシアルキレンイミドジアミンに、上記トリカルボン酸モノ無水物を反応当量比(トリカルボン酸モノ無水物の酸無水物基/ポリオキシアルキレンイミドジアミンのアミノ基)が1の条件で反応させて得られるポリオキシアルキレンポリイミドジカルボン酸、(4)公知のポリオキシアルキレンジオールと公知のジカルボン酸とを反応当量比(ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリオキシアルキレンジオールの水酸基)が1を超える条件で反応させて得られるポリオキシアルキレンエステルジカルボン酸、(5)ポリオキシエチレングリコール酸(例えば、川研ファインケミカル(株)製商品名 PEO酸#400、#1000、#4000等)などが挙げられる。

【0016】これらのうちでは、得られる樹脂((A)成分)の親水性と耐熱性とのバランスの点で、(1)ポリオキシアルキレンアミドジカルボン酸、(2)ポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸、(3)ポリオキシアルキレンポリイミドジカルボン酸が好ましい。これらの(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸は、単独で又は二種類以上組み合わせ用いられる。

【0017】(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸中のオキシアルキレン基は1個でもよく、連続してつながっていてもよく、いずれの場合でも、オキシアルキレン基部分のトータルの分子量としては、200~10000が好ましく、500~5000がより好ましく、1000~3000が特に好ましい。この分子量が200未満では、得られる(A)成分のアルカリ現像性、耐屈曲性が低下する傾向があり、10000を超えると、得られる(A)成分の耐熱性が低下する傾向がある。

【0018】上記(b)ジイソシアネート又はジアミンとしては、どちらを使用してもよいが、(A)成分の製造の容易さの点でジイソシアネートの方が好ましい。ジイソシアネートとしては、例えば、芳香族ジイソシアネート(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート、*m*-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等)、脂肪族ジイソシアネート(ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート

ト、リジンジイソシアネート等)、脂環式ジイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添化4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、水添化*m*-キシリレンジイソシアネート等)、複素環式ジイソシアネート(3,9-ビス(3-イソシアネートプロピル)-2,4,8,10-テトラスピロ[5,5]ウンデカン等)などが挙げられ、また、ジアミンとしては、例えば、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルメタン、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルエーテル、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルスルホン、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ベンゾフェノンジアミン、3,3'-ベンゾフェノンジアミン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ジアミノベンズアニリド等が挙げられるが、(A)成分の製造の容易さの点でジイソシアネートの方が好ましく、なかでも、得られる(A)成分の耐熱性の点で、芳香族ジイソシアネートがより好ましい。これらの(b)ジイソシアネート又はジアミンは、単独で又は二種類以上組み合わせ用いられる。

【0019】本発明における(c)1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物としては、特に制限はなく、例えば、2官能芳香族グリシジルエーテル(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂等)、多官能芳香族グリシジルエーテル(フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等)、二官能脂肪族グリシジルエーテル(ポリエチレングリコール型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール型エポキシ樹脂、ネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂、ジプロモネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂、ヘキサンジオール型エポキシ樹脂等)、二官能脂環式グリシジルエーテル(水添化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等)、多官能脂肪族グリシジルエーテル(トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、ソルビトール型エポキシ樹脂、グリセリン型エポキシ樹脂等)、二官能芳香族グリシジルエステル(フタル酸ジグリシジルエステル等)、二官能脂環式グリシジルエステル(テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等)、二官能芳香族グリ



シジリアミン(N, N-ジグリシジリアニン、N, N-ジグリジジトリフルオロメチルアニリン等)、多官能芳香族グリシジリアミン(N, N, N', N'-テトラグリシジルー4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 3-ビス(N, N-グリシジリアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, O-トリグリシジルー-p-アミノフェノール等)、二官能脂環式エポキシ樹脂(アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド等)、二官能複素環式エポキシ樹脂(ジグリシジルヒダントイン等)、多官能複素環式エポキシ樹脂(トリグリシジルイソシアヌレート等)、二官能又は多官能ケイ素含有エポキシ樹脂(オルガノポリシロキサン型エポキシ樹脂等)などが挙げられる。

【0020】これらのうちでは、親水性ポリアミド系樹脂の製造反応の制御し易さの点で、二官能エポキシ樹脂が好ましく、二官能エポキシ樹脂のなかでも、得られる親水性ポリアミド系樹脂の耐熱性の点で、二官能芳香族グリシジルーエーテルがより好ましく、そのなかでも、入手容易性、廉価性等の点で、ビスフェノールA型及びビスフェノールF型が好ましく、また、得られる親水性ポリアミド系樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性向上等の点でビスフェノールF型エポキシ樹脂が特に好ましい。これらは、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0021】上記(d)多価カルボン酸モノ無水物としては、特に制限はなく、例えば、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、メチル2置換ブテニルテトラヒドロフタル酸無水物、イタコン酸無水物、コハク酸無水物、シトラコン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、マレイン酸無水物、メチルシクロペンタジエンのマレイン酸無水物付加物、アルキル化エンドアルキレンテトラヒドロフタル酸無水物、フタル酸無水物、クロレンド酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、テトラブromoフタル酸無水物、トリカルバリル酸無水物、マレイン酸無水物のリノール酸脱水化物付加物、マレイン酸無水物のソルビン酸付加物、トリメリット酸無水物などが挙げられ、なかでも、反応性、反応収率、廉価性等の点で、テトラヒドロフタル酸無水物が好ましい。これらは、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0022】(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸と(b)ジイソシアネート又はジアミンの反応当量比((a)のカルボキシル基/(b)のイソシアネート基又はアミノ基)は、1.03~2とすることが好ましく、1.05~1.7がより好ましく、1.1~1.

5が特に好ましい。この反応当量比が1.03未満では、得られるアミドオリゴマの両末端がカルボキシル基でないものが生成し易く、次の(c)エポキシ樹脂との反応が困難になる傾向があり、反応当量比が2を超えると、(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸が未反応物として残留し易く、得られる(A)成分の耐熱性が低下する傾向がある。

【0023】上記(a)成分と(b)成分の反応は、有機溶媒中で実施できる。有機溶媒としては、特に制限はなく、例えば、ラクトン類(γ-ブチロラクトン、γ-カプロラクトン等)、カーボネート類(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等)、ケトン類(メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸n-ブチル等)、グライム類(ジグライム、トリグライム、テトラグライム等)、炭化水素類(トルエン、キシレン、シクロヘキサン等)、アミド類(N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等)、ウレア類(N, N-ジメチルエチレンウレア、N, N-ジメチルプロピレンウレア、テトラメチルウレア等)、スルホン類(スルホラン等)などが挙げられ、なかでも、ラクトン類を主成分とするのが、

(A)成分の樹脂を含む組成物を加熱して膜化する際の低温乾燥性に優れる点で好ましい。

【0024】有機溶媒の使用量は、(a)成分と(b)成分との総量100重量部に対して、30~2000重量部が好ましく、50~1000重量部がより好ましく、70~400重量部が特に好ましい。この有機溶媒の使用量が30重量部未満では溶解性が乏しく、反応系の不均一化や高粘度化を起こしやすい傾向があり、有機溶媒の使用量が2000重量部を超えると反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向がある。これらの有機溶媒は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0025】(a)成分と(b)成分の反応温度は、100~300℃が好ましく、150~270℃がより好ましく、170~250℃が特に好ましい。この反応温度が100℃未満では反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向があり、反応温度が300℃を超えると副反応によるゲル化等が起こりやすく、反応が制御しにくい傾向がある。

【0026】(a)成分と(b)成分を反応させてアミドオリゴマを得る際、(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸の一部を、(a')オキシアルキレン基を含まないジカルボン酸に置換することができる。

(a')オキシアルキレン基を含まないジカルボン酸としては、特に制限はなく、公知のジカルボン酸、例えば、脂環式ジカルボン酸(コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸、ダイマー酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等)、芳香族ジカルボン酸(イ

ソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン等)などが挙げられる。このほか、ポリカーボネート結合を有するジカルボン酸を用いても良い。このポリカーボネートジオール結合を有するジカルボン酸は、ポリカーボネートジオールとジカルボン酸とを当量比(ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリカーボネートジオールの水酸基)が1を超える条件で反応させることにより合成することができる。

【0027】(a')オキシアルキレン基を含まないジカルボン酸を使用する場合、その使用量は、(a)成分と(a')成分の総量で100重量部に対して、5~90重量部が好ましく、10~70重量部がより好ましく、20~50重量部が特に好ましい。(a')成分の使用量が90重量部を超えると、得られる(a)成分の親水性が低下し、感光性樹脂組成物のバインダ成分として用いたときに、その感光性樹脂組成物のアルカリ現像性が低下する傾向があり、また、耐屈曲性が低下する傾向がある。これらの(a')オキシアルキレン基を含まないジカルボン酸は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いることができる。

【0028】(a)成分と(b)成分を反応させて得られるアミドオリゴマに(c)成分である1分子中に2個以上のエポキシ基を反応させて水酸基を有する樹脂を得る工程において、アミドオリゴマと(c)1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物の反応当量比

((c)成分のエポキシ基当量/アミドオリゴマのカルボキシル基当量)は、0.5~3が好ましく、1.1~2.5がより好ましく、1.2~2.0が特に好ましい。この反応当量比が0.5未満では、(A)成分樹脂が高分子量化しにくく、最終的に得られる(A)成分樹脂の耐熱性、耐屈曲性が低下する傾向にある。反応当量比が3を超えると、副反応によるゲル化等が起こりやすく、反応が制御しにくい傾向があり、また、橋架け密度が高くなるため、(A)成分樹脂の耐屈曲性が低下する傾向がある。

【0029】次に、水酸基を有する樹脂を得る工程におけるアミドオリゴマと(c)成分の反応は、先のアミドオリゴマを得る工程に引き続いて、有機溶媒中で実施される。有機溶媒としては、特に制限はなく、例えば、先に述べたアミドオリゴマを得る工程に使用される有機溶媒がそのまま挙げられる。なお、先のアミドオリゴマを得る工程において、ラクトン類を主成分とする場合は、最終的に得られる(A)成分の樹脂の溶解性、低温乾燥性の点で、アミド類、なかでも低沸点のN, N-ジメチルホルムアミドとの併用が好ましい。

【0030】有機溶媒の使用量は、アミドオリゴマと

(c)成分との総量100重量部に対して、30~20

00重量部が好ましく、50~1000重量部がより好ましく、70~400重量部が特に好ましい。この有機溶媒の使用量が30重量部未満では溶解性が乏しく、反応系の不均一化や高粘度化を起こしやすい傾向があり、有機溶媒の使用量が2000重量部を超えると反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向がある。これらの有機溶媒は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0031】水酸基を有する樹脂を得る工程におけるアミドオリゴマと(c)成分の反応温度は、50~250℃が好ましく、100~200℃がより好ましく、120~180℃が特に好ましい。この反応温度が50℃未満では反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向があり、反応温度が250℃を超えると副反応によるゲル化等が起こりやすく、反応が制御しにくい傾向がある。

【0032】水酸基を有する樹脂はエポキシ基を末端に有している場合があり、この場合、水酸基を有する樹脂を得た後に、水酸基を有する樹脂のエポキシ基をなくす目的で、この水酸基を有する樹脂にモノカルボン酸を反応させることができる。モノカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、光重合性不飽和基含有脂肪族モノカルボン酸(メタクリル酸、アクリル酸等)、脂肪族モノカルボン酸(ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ヘキサ酸等)、芳香族モノカルボン酸(安息香酸、ジフェニル酢酸等)などが挙げられる。これらのうちでは、最終的に得られる(A)成分の樹脂に光硬化性を付与できる点で、光重合性不飽和基含有脂肪族モノカルボン酸が好ましい。これらのモノカルボン酸は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いることができる。

【0033】水酸基を有する化合物にモノカルボン酸を反応させる場合、水酸基を有する化合物とモノカルボン酸の反応当量比(モノカルボン酸のカルボキシル基当量/水酸基を有する化合物中のエポキシ基当量)は、0.5~5が好ましく、0.8~2がより好ましく、1~1.2が特に好ましい。この反応当量比が0.5未満では未反応のエポキシ基が残存し、(A)成分の樹脂の保存安定性が低下する傾向があり、反応当量比が5を超えると未反応のモノカルボン酸が多量に残留し、皮膚刺激性が増大する傾向がある。

【0034】上記水酸基を有する樹脂に(d)成分である多価カルボン酸モノ無水物を反応させて親水性ポリアミド系樹脂を得る工程において、水酸基を有する樹脂と(d)成分である環状多価カルボン酸モノ無水物の反応当量比((d)成分の酸無水物基当量/水酸基を有する化合物の水酸基当量)は、0.1~1.5が好ましく、0.3~1とすることがより好ましく、0.6~0.9とすることが特に好ましい。この反応当量比が0.1未満では得られる親水性ポリアミド系樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性が乏しく、感光性樹脂組成物の(A)成分として用いたときに、その感光性樹脂組成物のアル

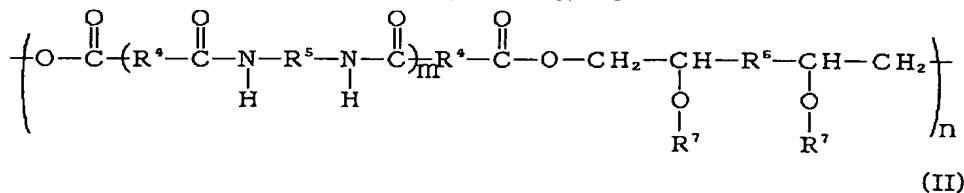
カリ現像性が低下する傾向があり、反応当量比が 1.5 を超えると (d) 成分である多価カルボン酸モノ無水物が未反応物として多量に残留し易く、親水性ポリアミド系樹脂の保存安定性が低下する傾向がある。

【0035】水酸基を有する樹脂と (d) 成分の反応は、先の水酸基を有する樹脂を得る工程に引き続いて、有機溶媒中で実施される。有機溶媒としては、特に制限はなく、例えば、先に述べたアミドオリゴマを得る工程に使用される有機溶媒がそのまま挙げられる。なお、先の水酸基を有する樹脂を得る工程において、ラクトン類とアミド類とからなる混合溶媒を主成分とした場合は、特に有機溶媒を追加して使用する必要はない。

【0036】有機溶媒の使用量は、水酸基を有する樹脂と (d) 成分の総量 100 重量部に対して、30~200 重量部が好ましく、50~1000 重量部がより好ましく、70~400 重量部が特に好ましい。この有機溶媒の使用量が 30 重量部未満では溶解性が乏しく、反応系の不均一化や高粘度化を起こしやすい傾向があり、有機溶媒の使用量が 2000 重量部を超えると反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向がある。これらの有機溶媒は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

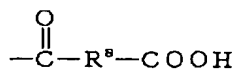
【0037】水酸基を有する樹脂と (d) 成分の反応温度は、40~250℃が好ましく、60~200℃がより好ましく、80~180℃が特に好ましい。この反応温度が 40℃未満では反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向があり、反応温度が 250℃を超えると副反応によるゲル化等が起こりやすく、反応が制御しにくい傾向がある。

【0038】水酸基を有する樹脂を得た後及び／又は親



(式中、R<sup>4</sup> はオキシアルキレン基を有するジカルボン酸から 2 個のカルボキシル基を取り去ったあとに残る 2 個の基を示し、R<sup>5</sup> はジアミン残基又はジイソシアネート残基を示し R<sup>6</sup> は 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物から 2 個のエポキシ基を取り去ったあとに残る 2 個の基を示し、R<sup>7</sup> は水素原子、

【化 4】



(ただし、R<sup>8</sup> は、多価カルボン酸モノ無水物の残基を示す) 又は

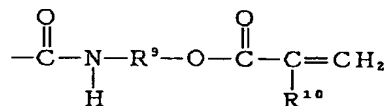
【化 5】

水性ポリアミド系樹脂を得た後に、親水性ポリアミド系樹脂に光硬化性を付与する目的で、水酸基を有する樹脂及び／又は親水性ポリアミド系樹脂に光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートを反応させることができ、このようにして得られたもの (A) 成分として使用できる。

【0039】光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートとしては、特に制限はなく、例えば、2-イソシアネートエチルメタクリレート、メタクリロイルイソシアネート等が挙げられ、これらは、単独で又は二種類以上を組み合わせて用いることができる。光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートを用いる場合、水酸基を有する樹脂及び／又は親水性ポリアミド系樹脂と光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートの反応当量比 (光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートのイソシアネート基／水酸基を有する化合物及び／又はポリアミド樹脂の水酸基) は、0.05~1.5 が好ましく、0.1~1 がより好ましく、0.1~0.4 が特に好ましい。この反応当量比が 0.05 未満では光硬化性が低く、感光性樹脂組成物の (A) 成分として用いたときに、その感光性樹脂組成物の感度が低下する傾向にあり、反応当量比が 1.5 を超えると光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートが未反応物として残留し易く、保存安定性が低下する傾向がある。なお、上記した各反応は、必要に応じて、反応に適した公知の反応触媒が用いられる。

【0040】以上のようにして得られる (A) 成分としての樹脂は、例えば、次の一般式 (II) で表される化学構造を有するものである。

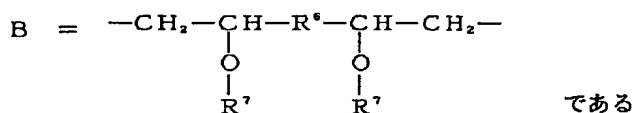
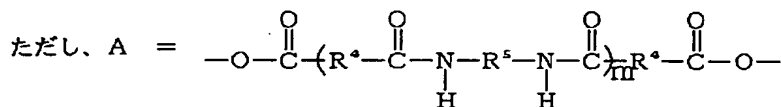
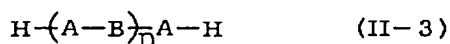
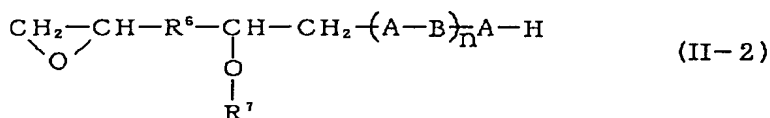
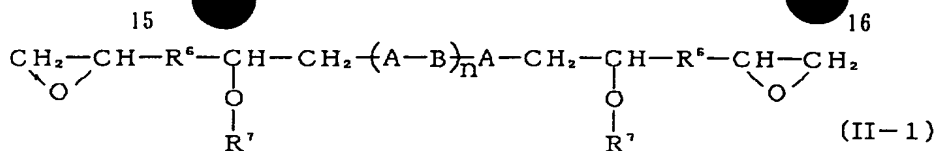
【化 3】



(ただし、R<sup>9</sup> は、炭素数 1~6 のアルキレン基又は単結合を示し、R<sup>10</sup> は水素原子又はメチル基を示す) を示し、n 及び m は、各々独立に 1~100 の整数を示す)

【0041】一般式 (II) で表される化学構造は、樹脂の末端を除いた部分の化学構造を示しているが、末端を考慮すると、次のような化学構造となる。

【化 6】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $m$ 及び $n$ の定義は、一般式(II)と同意義である)

【0042】一般式(II-1)で表される樹脂は、両末端にエポキシ基を有するものであり、一般式(II-2)で表される樹脂は、一末端にエポキシ基、他の末端にカルボキシル基を有するものであり、一般式(II-3)で表される樹脂は、両末端にカルボキシル基を有するものである。これらの樹脂の末端のエポキシ基は、その一部又は全部に、メタクリル酸、アクリル酸、酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸を反応させることにより変性されてもよい。通常、製造される樹脂は、これらの樹脂を含んだ混合物であるが、耐熱性、ポッドライフ等の点から、(II-1)で表される樹脂又はこの樹脂の末端のエポキシ基にモノカルボン酸を反応させて変性した樹脂が20重量%以上含まれることが好ましく、これは、樹脂の製造に使用される各成分の使用割合を調整することにより行える。

【００４３】（Ａ）成分の重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定、緩衝剤として臭化リチウム一水和物、リン酸をそれぞれ０．０３モル／リットル、０．０６モル／リットルの濃度となるように調合したジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）とテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）の等容積混合溶媒系溶離液を用い、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線からポリスチレン換算値として算出したもの）は、タック、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐折性、密着性、塗布作業性等の点から１０，０００～５００，０００であることが好ましく、２０，０００～２００，０００であることがより好ましく、３０，０００～１００，０００であることが特に好ましい。

【0044】本発明の感光性樹脂組成物に（Ｂ）成分として用いられるエチレン性不飽和基を有する光重合性不飽和化合物としては、特に制限はなく公知のものを使用でき、例えば、多価アルコールのアクリレート又はメタクリレート（ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ヘキサプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、１，９－ノナンジオールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等）、エポキシアクリレート

(2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールA、エピクロルヒドリン系のエポキシ樹脂のアクリル酸又はメタクリル酸付加物等)、分子中にベンゼン環を有するアクリレート又はメタクリレート(無水フタル酸-ネオペンチルグリコール-アクリル酸の1:2:2モル比の縮合物等の低分子不飽和ポリエステル等)、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルのアクリル酸又はメタクリル酸との付加物、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2価アルコールとアクリル酸モノエステル又はメタクリル酸モノエステルとの反応で得られるウレタンアクリレート化合物又はウレタンメタクリレート化合物、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレ

ングリコールメタクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールメタクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールメタクリレート等を挙げることができ、カバーレイとしての耐折性の点で、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレートが好ましい。これらの化合物は単独又は2種以上を組み合わせ

【0045】本発明の感光性樹脂組成物に(C)成分として用いられる光重合開始剤としては、特に制限はなく公知のものを使用でき、例えば、芳香族ケトン(ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノ

ン等)、ベンゾインエーテル(ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等)、ベンゾイン(メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等)、ベンジル誘導体(ベンジルジメチルケタール等)、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体(2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等)、アクリジン誘導体(9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等)、N-フェニルグリシンなどが挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0046】本発明の感光性樹脂組成物に(D)成分として用いられる一般式(I)で表される芳香族リン酸エステルは感光性樹脂組成物に難燃性と耐折性を付与する。一般式(I)において、R<sup>1</sup>は、ジヒドロキシベンゼンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基又は2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基であり、これらの残基中のベンゼン環の水素原子は、炭素数1~3のアルキル基又は炭素数1~3のアルコキシル基で1個以上置換されていてもよい。R<sup>1</sup>が、例えば、脂肪族ジアルコールから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残

基である場合は耐加水分解性が小さく耐電食性が劣る。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は各々独立して水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の少なくとも一方は炭素数1~4のアルキル基である。炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられるが、入手容易性の点からメチル基が好ましい。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の少なくとも一方は炭素数1~4のアルキル基でない場合、すなわちR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の両方が水素原子である場合は耐加水分解性が小さく耐電食性が劣る。

【0047】(D)成分として用いられる一般式(I)で表される芳香族リン酸エステルとして、具体的には、R<sup>1</sup>が2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基でR<sup>2</sup>がメチル基でR<sup>3</sup>が水素原子ある化合物、R<sup>1</sup>が2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基でR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>がメチル基である化合物、R<sup>1</sup>がm-ジヒドロキシベンゼンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基でR<sup>2</sup>がメチル基でR<sup>3</sup>が水素原子ある化合物、R<sup>1</sup>がm-ジヒドロキシベンゼンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基でR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>がメチル基である化合物等が挙げられる。これらの(D)成分として用いられる一般式(I)で表される芳香族リン酸エステルは、大八化学工業(株)から商品名PX200、CR747等として入手可能である。

【0048】本発明においては、(D)成分として用いられる一般式(I)で表される芳香族リン酸エステル以外の難燃剤、例えば、ハロゲン系難燃剤(帝人化成(株)製の商品名FG-7000、FG-7500、FG-8100、FG-3600、FG-3200、FG-3100、FG-3000、FG-2000、日本化成製の商品名TAIC-6B等)、ハロゲン化リン酸エステル(大八化学工業(株)製の商品名CR-380、CR-509、CR-900等)、芳香族リン酸エステル系(アクゾ・カシマ社製の商品名フォスフレックス112、フォスフレックス574、大八化学工業(株)製の商品名CR733S等)などを(D)成分100重量部に対して50重量部以下で使用してもよい。また、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ほう酸バリウム、水酸化アルミニウム等の難燃助剤を(D)成分100重量部に対して50重量部以下添加することもできる。

【0049】本発明の感光性樹脂組成物における各成分の配合量は、(A)成分が20~95重量部、(B)成分が5~80重量部((A)成分と(B)成分の総量が100重量部となるようにする)、(C)成分の光重合開始剤が0.01~20重量部((A)成分と(B)成分の総量100重量部に対して)及び(D)成分の難燃剤が1~50重量部((A)成分と(B)成分の総量100重量部に対して)とすることが好ましい。

【0050】感光性樹脂組成物中の(A)成分の配合量が20重量部未満では、感光性エレメントにしたときのフィルム形成性が低下する傾向があり、95重量部を超えると、感光性樹脂組成物を感光性エレメントにし、フレキシブルプリント板の配線を形成した面に熱圧着してカバーレイとした時に回路被覆性やはんだ耐熱性が低下する傾向がある。(A)成分の配合量は、30~90重量部とすることがより好ましく、40~90重量部とすることが特に好ましい。

【0051】また、(B)成分の配合量は、5重量部未満では感光性樹脂組成物としての感度が低く、感光性エレメントにし、フレキシブルプリント板の配線を形成した面に熱圧着してカバーレイとした時に回路被覆性が低下する傾向があり、80重量部を超えると、感光性エレメントにしたときの感光層の流動による側面からのしみ出しが発生し、保存安定性が低下する傾向がある。

(B)成分の配合量は、10~70重量部とすることがより好ましい。

【0052】また、本発明の感光性樹脂組成物中の

(C)成分の配合量は、0.01重量部未満では、十分な感度が得にくく、20重量部を超えると、感光性樹脂組成物の露光表面での光吸収が増加して内部の光硬化が不十分になる傾向がある。(C)成分の配合量は、0.05~10重量部とすることがより好ましい。

【0053】また、本発明の感光性樹脂組成物中の

(D)成分の配合量は、1重量部未満では、十分な難燃性が得にくく、50重量部を超えると、感光性樹脂組成物の感度が低下する傾向がある。(D)成分の配合量は、10~40重量部とすることがより好ましい。本発明の感光性樹脂組成物には、タックや、エッジフュージョンを低減させる目的で、ポリビニルピロリドンを含加してもよい。このようなポリビニルピロリドンとしては、例えば、ISP社製の商品名ポリビニルピロリドンK120等が挙げられる。ポリビニルピロリドンの重量平均分子量は、10,000~3,000,000であることが好ましい。ポリビニルピロリドンの配合量は

(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の総量100重量部に対して1~20重量部とすることが好ましく、1重量部未満ではタックやエッジフュージョンを低減させる効果が小さい傾向があり、20重量部を超えると耐熱性及び基板埋め込み性が低下する傾向がある。

【0054】また本発明の感光性樹脂組成物には、可塑剤を添加しても良い。用いられる可塑剤としては、特に制限はなく、例えば、p-トルエンスルホンアミド、トルエンスルホン-N-エチルアミド、p-トルエンスルホン-N-シクロヘキシルアミド、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジブチル、フタル酸ジノニル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバ

シン酸ジブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アゼライン酸(2-エチルヘキシル)、アゼライン酸ジブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、ジエチレングリコールモノレート、エポキシ脂肪酸エステル、メトキシクロル化ステアリン酸メチル、トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル)、トリメリット酸トリアルキルなどが挙げられ、なかでも、レジスト形状、(A)成分の樹脂、ポリビニルピロリドンとの相溶性の点でp-トルエンスルホンアミドが好ましい。可塑剤の配合量は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の総量100重量部に対して1~20重量部とすることが好ましく、1重量部未満では、可とう性付与効果が小さい傾向があり、20重量部を超えると耐熱性が低下する傾向がある。

【0055】本発明の感光性樹脂組成物には、耐溶剤性向上などの点から、熱橋架け剤を併用するのが好ましい。熱橋架け剤としては、例えば、メラミン化合物、ブロック型ポリイソシアネート化合物等がある。メラミン化合物では、アメリカン・サイアナミド(American Cyanamid)社や三井東圧サイメル社製のメラミン、例えば、サイメル(登録商標)300、301、303、350、370、380、1116及び1130、サイメル(登録商標)1123及び1125のようなベンゾグアニミン、グリコリル樹脂サイメル(登録商標)1170、1171及び1172、並びに尿素ベースの樹脂ビートル(登録商標)60、65及び80が挙げられる。またブロック型ポリイソシアネート化合物としては、日本ポリウレタン工業(株)製のコロネート2513、2507、2515、2512、住友バイエルウレタン(株)デスモジュールBL3175、BL4165等が挙げられる。

【0056】熱橋架け剤の使用量は前記(A)成分、

(B)成分、(C)成分及び(D)成分の総量100重量部に対して1~30重量部とすることが好ましく、1重量部未満では、耐溶剤性向上効果が小さい傾向があり、30重量部を超えると光硬化性、熱安定性等が低下する傾向がある。

【0057】本発明の感光性樹脂組成物には、マラカイトグリーン等の染料、発色剤、顔料、安定剤、密着性付与剤などを必要に応じて添加してもよい。これらの使用量は(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の総量100重量部に対して各々2重量部以下とすることが好ましい。本発明の感光性樹脂組成物は、前記

(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を溶解しうる溶剤、例えば、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、γ-ブチラクトン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラメチルスルホン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、クロロホルム、塩化メチレン、メチルアルコール、エチル

アルコール等に溶解、混合させることにより、均一な溶液とすることができる。

【0058】本発明の感光性樹脂組成物は、前記のように溶液状態とすることによって液状コーティング組成物としてスクリーン印刷、フローコーティング、ローラー塗布、スロットコーティング、スピンコーティング、カーテンコート、スプレーコーティング、浸漬コーティングを含む一般的な方法を用いて基板や支持体上に塗布することができる。この際、液状コーティング組成物の粘度は必要に応じて溶剤、増粘剤、充填剤などを用いて各塗布法の要件を満たすように調整できる。基板又は支持体上に塗布した後、液状コーティング層を乾燥し溶剤を除去する。

【0059】本発明の感光性樹脂組成物を、支持体上に塗布、乾燥し、感光性エレメントを得ることができる。支持体としては、重合体フィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルムが用いられ、これらのうちポリエチレンテレフタレートが好ましい。これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であったりしてはならない。これらの重合体フィルムの厚さは、通常  $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  である。これらの重合体フィルムの一つは感光層の支持フィルムとして、他の一つは感光層の保護フィルムとして感光層の両面に積層してもよい。また、感光層の保護フィルムは、フレキシブルプリント板を圧着させて積層体を得る場合に都合が良く、つや消し処理がされたものを使用してもよい。また、本発明の感光性樹脂組成物を上記のように支持体上に塗布、乾燥して感光層を形成し、この感光層に配線を形成されたフレキシブルプリント板を圧着させて積層体を得ることもできる。さらに、本発明の積層体はロール状に巻き取って貯蔵することもできる。

【0060】本発明の感光性エレメントを用いてフォトレジスト画像を製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光層を加熱しながら基板に圧着させることにより積層する。フレキシブルプリント板を製造する場合、積層する表面は、通常、エッチング等により配線が形成されたフレキシブルプリント板であるが、特に制限はない。感光層の加熱圧着は、通常、温度  $90 \sim 130^\circ\text{C}$ 、圧着圧力  $3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で行われるが、フレキシブルプリント板に対する感光層の追従性をさらに向上させるために、 $4 \times 10^3 \text{ Pa}$  以下の減圧下で上記の条件で加熱圧着することが好ましい。減圧下で加熱圧着する場合は、真空チャンバ内で感光層を加熱圧着できる構造の真空ラミネータを使用することが好ましい。さらに、感光層を前記のように加熱すれば予め基板を予熱処理する必要はないが、追従性をさらに向上させるために基板の予熱処理を

行うこともできる。また、ロール状のフレキシブルプリント板シートを連続的に繰り出して、感光層をこのフレキシブルプリント板シートに加熱圧着させることにより連続的に積層する工程を経て、感光層を積層したフレキシブルプリント板シートをロール状に巻き取ることもできる。感光層を連続的に積層する工程において、フレキシブルプリント板に対する感光層の追従性をさらに向上させるために、真空ラミネータを用いて  $4 \times 10^3 \text{ Pa}$  以下の減圧下で加熱圧着することが好ましい。

【0061】このように積層が完了した感光層は、次いで、ネガフィルム又はポジフィルムを用いて活性光で画像的に露光される。この際感光層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま露光してもよいが、不透明の場合には、当然除去する必要がある。感光層の保護という点からは、重合体フィルムは透明で、この重合体フィルムを残存させたまま、それを通して露光することが好ましい。活性光は、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク、その他から発生する光が用いられる。光源としては前記のもの以外に写真用フラッド電球、太陽ランプ等も用いられる。

【0062】活性光で画像的に露光した感光性樹脂組成物の層は、露光部分の橋架けを誘起又は促進するために、露光後に加熱することができる。露光後の加熱は、例えば、約  $85 \sim 110^\circ\text{C}$  の温度で約  $5 \sim 60$  分加熱する。露光後、感光層上に重合体フィルムが存在している場合には、これを除去した後、アルカリ水溶液、界面活性剤水溶液等の公知の現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知方法により未露光部を除去して現像する。アルカリ水溶液の塩基としては、リチウム、ナトリウムあるいはカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウムあるいはカリウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられ、特に炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。現像に用いるアルカリ水溶液のpHは、好ましくは  $9 \sim 11$  の範囲であり、また、その温度は感光層の現像性に合わせて調整される。このアルカリ水溶液中には、界面活性剤、消泡剤、少量の有機溶剤などを添加してもよい。

【0063】また界面活性剤水溶液の界面活性剤としては、特に制限はなく、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤（ノニオン界面活性剤）のいずれを用いることもできる。アニオン界面活性剤としては、例えば、ラリウルアルコール硫酸エステルナトリウム、オレイルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、カチオン界面活性剤としては、例えば、ステアリル

アミン塩酸塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド等が挙げられ、非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどが挙げられ、特に非イオン性界面活性剤のポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体などが好ましい。界面活性剤の濃度は、0.01～15重量%とすることが好ましく、0.1～10重量%とすることがより好ましく、0.5～5重量%とすることが特に好ましい。

【0064】さらに、現像後、フレキシブルプリント板用カバーレイとして、はんだ耐熱性、耐薬品性等を向上させる目的で、高圧水銀ランプ等による活性光の照射を行ってもよい。活性光の照射量は、0.2～10J/cm<sup>2</sup>程度であり、照射の際に60～180℃の加熱を行ってもよい。また、同様の目的で現像後、加熱を行ってもよい。加熱は、100～180℃程度の範囲で15～90分行うことが好ましい。これら活性光を照射する工程と加熱する工程を両方行ってもよく、その場合、両工程を任意の順序で行うことができる。

【0065】

【実施例】次に、実施例により本発明を説明する。

【0066】合成例1

【オキシアルキレン基を有するジカルボン酸の合成】攪拌機、温度計、冷却管、留出管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、ポリオキシプロピレンジアミン（ハントスマンコーポレーション製商品名、ジェファーミンD-2000、平均分子量2000）2000重量部、トリメリット酸無水物384重量部を仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる縮合水をトルエンで共沸させて留去しながら、1時間かけて200℃に昇温した。同温度で2時間保温して脱水イミド化反応を完結させた後、冷却し、ポリオキシアルキレンジアミン誘導体（ポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸）を得た。

【0067】合成例2

【オキシアルキレン基を有するジカルボン酸の合成】攪拌機、温度計、冷却管、留出管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）ジアミン（ハントスマンコーポレーション製商品名ジェファーミンED-2001、平均分子量2000）2000重量部、トリメリット酸無水物384重量部を仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる縮合水をトルエンで共沸させて留去しながら、1時間かけて200℃に昇温した。同温度で2時間保温して脱水イミ

ド化反応を完結させた後、冷却し、ポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸を得た。

【0068】合成例3

【オキシアルキレン基を有するジカルボン酸の合成】攪拌機、温度計、冷却管、留出管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、 $\alpha$ ,  $\omega$ -(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコール（広栄化学工業製商品名、PEGPA-1000、平均分子量1100）1922重量部、トリメリット酸無水物76重量部仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる縮合水をトルエンで共沸させて留去しながら、1時間かけて200℃に昇温した。同温度で3時間保温して脱水イミド化反応を完結させた後、冷却し、ポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸を得た。

【0069】合成例4

【(A)成分の合成】攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、合成例1で得たポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸643重量部、アジピン酸49重量部、セバシン酸68重量部、イソフタル酸55重量部、テレフタル酸55重量部、ダイマー酸2重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート63重量部、トリレンジイソシアネート（2,4-異性体/2,6-異性体=80/20モル%）176重量部及び $\gamma$ -ブチロラクトン1200重量部を仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる炭酸ガスを系外に排気しながら、1.5時間かけて200℃に昇温した。同温度で3時間保温して脱炭酸アミド化反応を完結させた後、130℃まで冷却し、アミドオリゴマの溶液を得た。

【0070】次いで、130℃で保温状態にあるアミドオリゴマの溶液に、エポミックR140P（三井石油化学工業(株)社製商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂）298重量部及びN,N-ジメチルホルムアミド400重量部を添加し、同温度で1.5時間保温してヒドロキシエチルエステル化反応を完結させた後、115℃まで冷却し、ヒドロキシル基を有する樹脂の溶液を得た。次いで、窒素ガス通気を乾燥空気通気に切替え、115℃で保温状態にあるヒドロキシル基を有する樹脂の溶液に、メタクリル酸58重量部、メトキノン6重量部及びN,N-ジメチルベンジルアミン20重量部を添加し、同温度で1.5時間保温してエポキシ基封止反応を完結させた。続いて、115℃保温下、テトラヒドロフタル酸無水物217重量部を添加し、同温度で2時間保温してハーフエステル化反応を完結させた後、70℃まで冷却し、70℃保温下、さらに、2-イソシアネートエチルメタクリレート25重量部を添加し、同温度で1.5時間保温して光重合性不飽和基導入反応を完結させた後、冷却し、固形分酸価50KOHmg/gの親水性ポリアミド系樹脂（以下、A-1と記す。）を得た。

【0071】合成例5



〔(A)成分の合成〕合成例4において、合成例1で得たオキシアルキレン基を有するジカルボン酸を合成例2で得たオキシアルキレン基を有するジカルボン酸に代え、また、エポミックR140Pの298重量部を179重量部に、テトラヒドロフタル酸無水物の217重量部を130重量部に、及び2-イソシアネートエチルメタクリレートの25重量部を15重量部に代えた以外は、合成例4と同様にして固形分酸価36KOHmg/gの親水性ポリアミド系樹脂（以下、A-2と記す。）を得た。

#### 【0072】合成例6

〔(A)成分の合成〕攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、合成例3で得たオキシアルキレン基を有する親水性ジカルボン酸296重量部、アジピン酸14重量部、セバシン酸19重量部、イソフタル酸15重量部、テレフタル酸15重量部、ダイマー酸1.1重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート20重量部、トリレンジイソシアネート（2,4-異性体/2,6-異性体=80/20モル%）55重量部及びγ-ブチロラクトン489重量部を仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる炭酸ガスを系外に排気しながら、1.5時間かけて200℃に昇温した。同温度で3時間保温して脱炭酸アミド化反応を完結させた後、130℃まで冷却し、アミドオリゴマの

表 1

材 料		配 合 量
(A)成分	A-1	50重量部 (固形分)
(B)成分	BPE-500 (新中村化学工業(株)製の2,2-ビス[4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル]プロパンの商品名)	25重量部
	TM-A	25重量部
(C)成分	ベンゾフェノン	6重量部
	4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.1重量部
(D)成分	CR747 (大八化学工業(株)製の芳香族リン酸エステルの商品名)	40重量部

【0076】表1において、TM-Aは、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート2モルとシクロヘキサジメタノール1モルを反応させ、さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレート2モルを反応させて合成したウレ

溶液を得た。次いで、130℃で保温状態にあるポリアミド中間体の溶液に、エポミックR301（三井石油化学工業(株)製商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂）2重量部、エポトートYDF-2001（東都化成(株)製商品名、ビスフェノールF型エポキシ樹脂）280重量部及びN,N-ジメチルホルムアミド773重量部を添加し、同温度で2.5時間保温してヒドロキシエチルエステル化反応を完結させた後、115℃まで冷却し、ヒドロキシル基を有する樹脂の溶液を得た。

10 【0073】次いで、窒素ガス通気を乾燥空気通気に切替え、115℃で保温状態にあるヒドロキシル基を有する樹脂の溶液に、メタクリル13重量部、メトキノン0.09重量部及びN,N-ジメチルベンジルアミン9重量部を添加し、同温度で3時間保温してエポキシ基封止反応を完結させた。続いて、115℃保温下、テトラヒドロフタル酸無水物183重量部を添加し、同温度で1時間保温してハーフエステル化反応を完結させ、固形分酸価77KOHmg/gの親水性ポリアミド系樹脂（以下、A-3と記す。）を得た。

#### 20 【0074】実施例1

表1に示す各材料と表2に示す各材料とを混合して感光性樹脂組成物の溶液を調整した。

#### 【0075】

#### 【表1】

タンアクリレート化合物である。

#### 【0077】

#### 【表2】

表 2

材 料		配 合 量
その他の成分	K120 (ISP社製のポリビニルピロリドンの商品名)	10重量部
	p-トルエンスルホンアミド	5重量部
	サイメル300 (三井東圧サイメル社製のヘキサメトキシメチルメラミンの商品名)	10重量部
	デスモジュールBL3175 (住友バイエルウレタン社製のブロック型ポリイソシアネートの商品名)	5重量部
	マラカイトグリーン	0.05重量部
	ジメチルホルムアミド	30重量部

【0078】表2において、CR747は、一般式(I)でR<sup>1</sup>が、2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基であり、R<sup>2</sup>が、メチル基であり、R<sup>3</sup>が、水素原子である化合物である。得られた感光性樹脂組成物の溶液を20 $\mu$ mの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、80~110℃の熱風対流式乾燥機で約10分間乾燥して溶剤を除去した。感光性樹脂組成物層の乾燥後の厚さは、50 $\mu$ mであった。感光性樹脂組成物層の上には、さらに厚さ25 $\mu$ mのポリエチレンフィルムを保護フィルムとして貼り合わせ、本発明の

感光性エレメントを得た。得られた感光性エレメントの回路埋め込み性及び感光特性、レジスト形成後ののはんだ耐熱性、耐折性、難燃性、保存安定性及び耐電食性について評価し、結果を表4に示した。

【0079】実施例2~5及び比較例1、2

表3に示す材料及び配合量に替えた以外は実施例1と同様に操作して感光性エレメントを作製し、実施例1と同様にカバーレイとして加工し、評価し、結果を表4に示す。

【0080】

【表3】

表 3

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
配合 (重量部)	(A)成分	A-1	50	—	—	50	50	50	—
		A-2	—	50	—	—	—	—	50
		A-3	—	—	50	—	—	—	—
	(B)成分	BPE-500	25	25	25	25	25	25	25
		TM-A	25	25	25	25	25	25	25
	(C)成分	ベンゾフェノン	6	6	6	3	—	6	6
		I-369	—	—	—	3	5	—	—
		EAB	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(D)成分	CR747	40	—	—	40	40	—	—
		PX200	—	40	40	—	—	—	—
		CR733S	—	—	—	—	—	40	—
		FG3000	—	—	—	—	—	—	30
	その他	K120	10	10	10	10	10	10	10
		p-トルエンスルホンアミド	5	5	5	5	5	5	5
		サイメル300	10	10	10	10	10	10	10
		デスモジュールBL3175	5	5	5	5	5	5	5
		マラカイトグリーン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		ジメチルホルムアミド	30	30	30	30	30	30	30

【0081】

【表4】

表 4

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
回 路 埋 め 込 み 性		良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
感光特性	アルカリ現像性	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
	感 度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	100	100	100	100	100	100	100
	解 像 度 ( $\mu\text{m}$ )	70	70	70	70	70	70	70
は ん だ 耐 熱 性		良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
耐溶剤性	メチルエチルケトン	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
	イソプロピルアルコール	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
耐 折 性		良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	不 良
難 燃 性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
保 存 安 定 性		良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
耐電食性	基 板 外 観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	変色あり	異常なし
	デンドライト	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし
	絶縁抵抗値 ( $\Omega$ )	$1 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{11}$	$5 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{12}$	$5 \times 10^8$	$1 \times 10^{11}$
	溶剤の加水分解率 (%)	1	4	4	1	1	20	—

【0082】なお、表3において、TM-Aは、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート2モルとシクロヘキサジメタノール1モルを反応させ、さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレート2モルを反応させて合成したウレタンアクリレート化合物であり、I-369は2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルホリノフェニル) -ブタノン-1であり、EABは、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノンであり、CR747、PX-200、CR733Sは大八化学

(株)製の芳香族リン酸エステル系難燃剤、FG300は帝人化成(株)製のハロゲン系難燃剤である。なお、CR747、PX-200及びCR733Sの化学構造と一般式(I)との対応は以下の通りである。

CR747:  $R^1$ が、2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基、 $R^2$ が、メチル基で $R^3$ が、水素原子

PX-200:  $R^1$ が、m-ジヒドロキシベンゼンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基、 $R^2$ 及び $R^3$ が、メチル基

CR733S:  $R^1$ が、m-ジヒドロキシベンゼンから2個のヒドロキシル基を除いた2価の残基、 $R^2$ 及び $R^3$ が、水素原子

#### 【0083】(1) 回路埋め込み性

35  $\mu\text{m}$ 厚銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント板用基板(ニッカン工業(株)製、商品名F30VC125RC11)の銅箔を常法に従ってエッチングし、ライン/スペース( $\mu\text{m}$ )=165/165、318/318、636/636の3つのテストパターン銅回路を形成したフレキシブルプリント板上に連続式真

空ラミネータ(日立化成工業(株)製、商品名VLM-1型)を用いて、ヒートシュー温度120℃、ラミネート速度0.5m/s、気圧4000Pa以下、圧着圧力 $3.0 \times 10^5 \text{Pa}$ で前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら積層した。

【0084】続いて、3つのテストパターン部分を実体顕微鏡で外観観察し、銅回路周囲に気泡等の残留の有無を調べるとともに、3つのテストパターン部分を切り出し、エポキシ注型法で銅回路断面観察用のサンプルを作成し、電子顕微鏡で銅回路周囲のカバーレイの追従状況を調べて、回路埋め込み性の判定を行った。評価基準は次のとおりである。

良好: 気泡の残留がなく、銅回路周囲での間隙がないもの

不良: 気泡の残留があるもの、または銅回路周囲での間隙があるもの

#### 【0085】(2) 感光特性 (アルカリ現像性、感度、解像度)

35  $\mu\text{m}$ 厚の銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント板用基板(ニッカン工業(株)製、商品名F30VC125RC11)の銅表面を砥粒ブラシで研磨し、水洗後、乾燥した。このフレキシブルプリント板用基板上に連続式真空ラミネータ(日立化成工業(株)製、商品名VLM-1型)を用いて、ヒートシュー温度120℃、ラミネート速度0.5m/s、気圧4000Pa以下、圧着圧力 $3.0 \times 10^5 \text{Pa}$ で前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら積層した。次に、得られた試料のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から、コダックステップタブレットNo.2 (イー

30

40

50

ストマンコダック(株)製、21段ステップタブレット)を密着させ、(株)オーク製作所製HMW-201GX型露光機を使用して所定量露光し、さらにアルカリ現像液として1重量%の炭酸ナトリウム水溶液30℃で120秒間スプレー現像し、ステップタブレット段数8段を得るために必要な露光量を感度とした。

【0086】また、フォトリソ(コダックステップタブレットNo.2とライン/スペース( $\mu\text{m}$ )=30/30~250/250(解像度)、及びライン/スペース( $\mu\text{m}$ )=30/400~250/400(密着性)の10ネガパターンを有するフォトリソ)を、得られた試料のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から密着させ、ステップタブレット段数8段を得られる露光量で露光し、現像したときに矩形のレジスト形状が得られる最も小さい解像度及び密着性パターンのライン/スペースの値を解像度とした。

【0087】(3)はんだ耐熱性  
上記(2)と同様に、フレキシブルプリント板用基板に感光性エレメントを積層した試料のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から試験用ネガマスクを密着させ、ステップタブレット段数8段を得られる露光量で露光した。常温で1時間放置した後、試料のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、アルカリ現像液として1重量%の炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30℃で120秒間スプレー現像し、80℃で10分間乾燥した。次いで、東芝電材(株)製東芝紫外線照射装置を使用して、3J/cm<sup>2</sup>の紫外線照射を行い、さらに150℃で45分間加熱処理を行い、カバーレイを形成したフレキシブルプリント板を得た。

【0088】次いで、ロジン系フラックスMH-820V(タムラ化研(株)製)を塗布した後、260℃のはんだ浴中に30秒間浸漬してはんだ付け処理を行った。このような操作の後、カバーレイのクラック発生状況、基板からのカバーレイの浮きや剥がれの状況を目視で次の基準で評価した。

良好：クラック、浮き及び剥がれがないもの

不良：クラック、浮き及び剥がれが発生したもの

【0089】(4)耐溶剤性

上記(3)と同様の操作でカバーレイを形成したフレキシブルプリント板を室温でメチルエチルケトン及びイソプロピルアルコール中に15分間浸漬した後、基板からのカバーレイの浮き及び剥がれの状況を目視で下記の基準で評価した。

良好：浮き及び剥がれのないもの

不良：浮き及び剥がれのあるもの

【0090】(5)耐折性

(3)と同様の操作で得たフレキシブルプリント板用基板上にカバーレイを形成し、はんだ付け処理を行った試料を8割折り度で180°折り曲げ、折り曲げた際のカバーレイのクラックの発生状況を目視で下記の基準で評価

した。

良好：クラックの発生がないもの

不良：クラックが発生したもの

【0091】(6)難燃性

フレキシブルプリント板用基板(ニッカン工業(株)製、商品名F30VC125RC11)の銅箔をエッチングで除去した接着剤付きポリイミド基材に、真空ラミネータ(日立化成工業(株)製、商品名VLM-1型)を用いて、ヒートシュー温度120℃、ラミネート速度0.5m/s、気圧4000Pa以下、圧着圧力3.0×10<sup>4</sup>Paで前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら積層し、ステップタブレット段数8段が得られるように露光した。常温で1時間放置した後、試料のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、アルカリ現像液として1重量%の炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30℃で120秒間スプレー現像し、80℃で10分間乾燥した。次いで、東芝電材(株)製紫外線照射装置を使用して、3J/cm<sup>2</sup>の紫外線照射を行い、さらに、150℃で45分間加熱処理を行い、カバーレイを形成したフレキシブルプリント板を得た。得られたカバーレイを形成したフレキシブルプリント板について、UL94規格に従って難燃性を評価した。

【0092】(7)保存安定性

ロール状に巻き取られた長さ90mの感光性エレメントを温度23℃、湿度60%で保管し、ロール側面からの感光層のしみだしの様子を6カ月間にわたって下記の基準で目視で評価した。

良好：6カ月後でも感光層のしみ出しがないもの

不良：6カ月間の間で感光層のしみ出しが発生したもの

【0093】(8)耐電食性

35 $\mu\text{m}$ 厚銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント板用基板(ニッカン工業(株)製、商品名F30VC125RC11)の銅箔を常法に従ってエッチングし、ライン/スペース( $\mu\text{m}$ )=165/165、318/318、636/636の3つのテストパターン銅回路を有するIPC多目的テストパターン(IPC-B-25)を形成したフレキシブルプリント板を作製する。銅表面を砥粒ブラシで研磨し、水洗後、乾燥した。このフレキシブルプリント板用基板上に連続式真空ラミネータ(日立化成工業(株)製、商品名VLM-1型)を用いて、ヒートシュー温度120℃、ラミネート速度0.5m/s、気圧4000Pa以下、圧着圧力3.0×10<sup>4</sup>Paで前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら積層した。

【0094】フレキシブルプリント板用基板に感光性エレメントを積層した試料のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から試験用ネガマスクを密着させ、ステップタブレット段数8段を得られる露光量で露光した。常温で1時間放置した後、試料のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、アルカリ現像液として1重量%

の炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30℃で120秒間スプレー現像し、80℃で10分間乾燥した。次いで、東芝電材(株)製東芝紫外線照射装置を使用して、31/cm<sup>2</sup>の紫外線照射を行い、さらに150℃で45分間加熱処理を行い、カバーレイを形成したフレキシブルプリント板を得た。このカバーレイを形成したフレキシブルプリント板に、導線をはんだ付けし、85℃、85%RHの条件で100Vの電圧を印加した。500時間経過後、サンプルを取り出し、基板外観、デンドライトをそれぞれ目視及び100倍程度の顕微鏡で観察し、絶縁抵抗値を測定することにより、耐電食性を評価した。また、使用した芳香族リン酸エステルについては、加水分解率を以下の方法で算出した。o-ジクロロベンゼン/難燃剤/水を4/2/1(重量比)の比率で混合し、85℃で500時間放置した後の分解率を酸価を測定することにより求めた。

【0095】表4から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物及び感光性エレメントを用いることによって、アルカリ現像が可能であり、はんだ耐熱性及び耐折性がともに良好で、かつ、難燃性が94V-0(UL規格)であるフレキシブルプリント板用カバーレイが得られることが分かる。

【0096】

【発明の効果】請求項1記載の感光性樹脂組成物は、アルカリ現像可能で、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、硬化物が耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、フィルム上への塗布作業性に優れ、耐電食性に優れ、環境性にも優れたものである。請求項

2記載の感光性樹脂組成物は、請求項1記載の発明に加えて、より耐折性、はんだ耐熱性、難燃性に優れたものである。請求項3記載の感光性樹脂組成物は、請求項1又は2記載の発明に加えて、より耐折性、はんだ耐熱性に優れたものである。請求項4記載の感光性エレメントは、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、取扱性、基板への積層作業性に優れ、環境性にも優れたものである。

【0097】請求項5記載の感光性積層体は、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性及び難燃性に優れ、また、取扱性に優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れ、環境性にも優れたものである。請求項6記載の感光性積層体は、感度及び光硬化性に極めて優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、また、取扱性に極めて優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れ、環境性にも優れたものである。請求項7記載のフレキシブルプリント板の製造法は、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性及び難燃性に優れ、また、高密度実装性及び電気的信頼性に優れ、環境性にも優れたフレキシブルプリント板を作業性、歩留まりよく製造できるものである。請求項8記載のフレキシブルプリント板の製造法は、請求項7記載の発明に加えて、よりはんだ耐熱性に優れたものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 F 7/004 5 1 2  
7/037  
H 0 5 K 3/28

F I  
G 0 3 F 7/004 5 1 2  
7/037  
H 0 5 K 3/28 D

(72)発明者 天野 倉 仁  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 鈴木 健司  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内